

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10245427
PUBLICATION DATE : 14-09-98

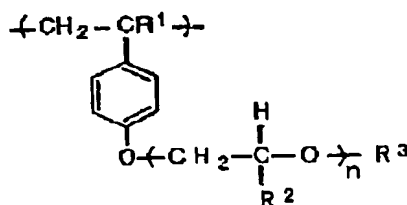
APPLICATION DATE : 04-03-97
APPLICATION NUMBER : 09065285

APPLICANT : SHIN ETSU CHEM CO LTD;

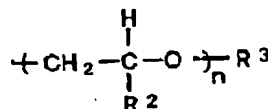
INVENTOR : TAKANO ATSUSHI;

INT.CL. : C08F297/02 C08F 8/00 C08L 53/00
H01B 1/12 H01M 6/18 H01M 10/40

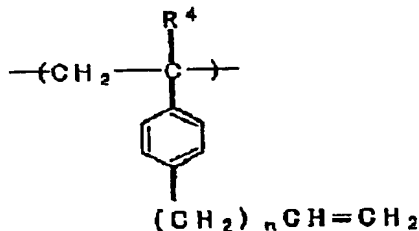
TITLE : BLOCK-GRAFT COPOLYMER AND
SELF-CROSSLINKED SOLID
ELECTROLYTE PRODUCED USING
THE SAME, AND ITS PRODUCTION



I



II



III

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject copolymer capable of being made to be a self- crosslinked polymer solid electrolyte not swollen or dissolved in any electrolyte if crosslinked with electron beams, by making the copolymer include two kinds of specific block chains in a specified ratio.

SOLUTION: This copolymer comprises (A) one or more block chains each comprising repeating units of formula I [R^1 is H, methyl, ethyl; R^2 is H, methyl; R^3 is an alkyl, an aryl, an acyl, etc.; (n) is 1-100; the graft chain of formula II in formula I has a number-average mol.wt. of 45-4400] having a polymerization degree of ≥ 10 and (B) one or more block chains each comprising repeating units of formula III [R^4 is H, methyl, ethyl; (n) is 2, 3] having a polymerization degree of ≥ 200 in an A:B ratio of 1:20 to 20:1, and has a polymerization degree of ≥ 210 . In the copolymer the block chains A and B are arranged in an arbitrary order such as AB, BAB, BAB' or BAB'AB. The copolymer has a self- crosslinking property.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-245427

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	P I
C 0 8 F 297/02		C 0 8 F 297/02
8/00		8/00
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00
H 0 1 B 1/12		H 0 1 B 1/12
H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18
		Z
		E

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-65235	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月4日	(72) 発明者	平塚 和弘 新潟県中頸城郡頸城村大字西堀島28番地の 1 信越化学工業株式会社合成技術研究所 内
		(72) 発明者	中西 暢 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 信越化学工業株式会社コーポレートリサ ーチセンター内
		(74) 代理人	弁護士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックグラフト共重合体およびこれを用いて作製した自己架橋型高分子固体電解質並びにその製造方法

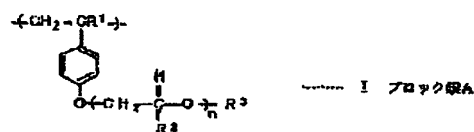
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子系の固体電解質において、いかなる種類の電解液に対しても膨潤、溶解せず、かつ電解液の種類を変えるだけで用途別の電池が構成でき、電解液の保液性、機械的強度、高イオン伝導性、成形性等に優れた架橋型高分子固体電解質とその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 I で表される重合体のブロック鎖 B とから成るブロックグラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を*

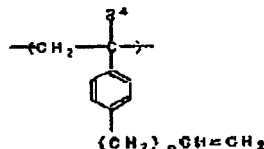
* 添加して作製される自己架橋型高分子固体電解質の製造方法および自己架橋型高分子固体電解質である。

【化15】



【化16】

..... II ブロック鎖B



(2)

特開平10-245427

1

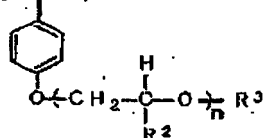
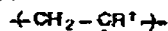
2

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 一般式I

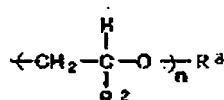
*



..... I ブロック鎖A

(ここに、R¹ は水素原子、メチル基またはエチル基、R² は水素原子またはメチル基、R³ はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシアノアルキル ※ 基、nは1~100の整数であり、式中の一般式I、

【化2】

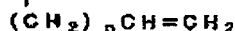
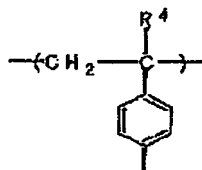


..... II グラフト鎖

で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上440 (以下である) で表される繰り返し単位から成る重合度★

★10以上の重合体のブロック鎖Aと、一般式II、

【化3】



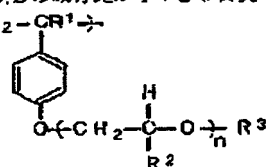
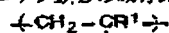
..... III ブロック鎖B

(ここに、R⁴ は水素原子、メチル基またはエチル基、nは2または3の整数) で表される繰り返し単位から成る重合度200以上の重合体のブロック鎖Bとから構成され、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:20 ☆30

☆~20:1である重合度210以上のブロック-グラフト共重合体。

【請求項2】 一般式I、

【化4】

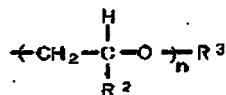


..... I ブロック鎖A

(ここに、R¹ は水素原子、メチル基またはエチル基、R² は水素原子またはメチル基、R³ はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシアノアルキル ◆40

◆基、nは1~100の整数であり、式中の一般式II、

【化5】



..... II グラフト鎖

で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上440 (以下である) で表される繰り返し単位から成る重合度

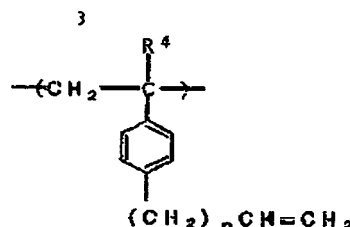
10以上の重合体のブロック鎖Aと、一般式III、

【化6】

(3)

特開平10-245427

4



..... III ブロック鎖B

(ここに、R⁴ は水素原子、メチル基またはエチル基、
nは2または3の整数)で表される繰り返し単位から成
る重合度200以上の重合体のブロック鎖Bとから構成
され、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:20
~20:1である重合度210以上のブロックグラフト
共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋
した後、非水系電解液を添加することを特徴とする自己
架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項3】 前記高エネルギー線が電子線であることを
特徴とする請求項2に記載の自己架橋型高分子固体電
解質の製造方法。

【請求項4】 前記非水系電解液が、ポリアルキレンオ
キシドおよびリチウム系無機塩から成ることを特徴と
する請求項2または請求項3に記載の自己架橋型高分子
固体電解質の製造方法。

【請求項5】 前記非水系電解液が、高沸点環状炭酸エ
ステル類、低沸点直鎖状エステル類または炭酸エステル
類のいずれか、およびリチウム系無機塩から成ることを
特徴とする請求項2または請求項3に記載の自己架橋型
高分子固体電解質の製造方法。

【請求項6】 前記請求項1に記載した、ブロックグラ
フト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を
架橋した後、非水系電解液を添加してできる自己架橋型
高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一次電池素子、二
次電池素子として有用な高分子固体電解質、特にフィル
ム状ポリマーバッテリーに最適な自己架橋型高分子固体
電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より研究開発されている固体電解質
としては、β-アルミナ、Li₂TiO₃、RbAg₄I₆、
AgIあるいはリンタングステン酸といった、いわゆる無機系材料が広く知られている。しかし、無機系
材料は、1)比重が重い、2)任意の形状に成形できな
い、3)柔軟で薄いフィルムが得られない、4)室温に
おけるイオン伝導性が低い等の欠点があり、実用上の問
題となっている。

【0003】 近年、上記の欠点を改良する材料として、
有機系材料が注目されている。有機系の一般的な組成
は、ポリアルキレンオキシド、シリコーンゴム、フッ

素樹脂またはポリホスファゼン等のマトリックスとなる
高分子に、LiClO₄、LiBF₄等のキャリアとなる
電解質(主に無機塩類)を混合、溶解させた高分子固
体電解質から構成されている。このような高分子固体電
解質は、無機系材料に比較して軽量で柔軟性があり、フ
ィルムへの加工、成形が容易であるという特徴を有して
いるが、ここ数年、これらの特徴を維持しつつ、より高
いイオン伝導度を発現する高分子固体電解質を得るため
の研究開発が活発に行われている。

【0004】 現在のところ、より高いイオン伝導性を付
与する手法として、最も効果的なものは、従来よりリチ
ウムイオン電池として使用されてきた非プロトン系有機
電解液を高分子固体電解質になんらかの方法で吸収さ
せ、ゲル状の固体電解質として利用する技術である

(M. Armand, Solid States Io
nics, 69, pp. 309~319 (1994) 参
照)。このゲル状固体電解質のマトリックスとして使用
される高分子には、大別して1) ポリエーテル系、フッ
素樹脂等の直鎖状高分子、2) ポリアクリル酸系等の架
橋型高分子の二種類がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記1) 直鎖状高分子
の応用例としては、I. E. Kelly et al., J. Power Sources 14, pp.
13 (1985) や米国特許第5,296,318号等
が挙げられるが、いずれの場合も高分子から電解液が漏
れ出したり、膜の強度が脆弱であったりした。また、マ
トリックスとなる高分子に対して電解液が可塑剤として
働くため、系の温度が少しでも上昇すると高分子自体が
電解液に溶けてしまう等の問題点があった。

【0006】 他方、2) 架橋型高分子では、電解液を加
えた液状モノマーを重合させて電解質を含む架橋高分子
とする方法(PCT/JP91/00362, 国際公開
番号W091/14294)等が提案されているが、こ
の方法では、重合体の架橋度を高くすると、イオン伝導
度は極端に低下し、反対に架橋度を低くすると、今度は
重合体の固体強度(弾性率)が脆弱になり、十分な強度
を有する膜が得られないという問題があった。

【0007】 一方、本出願人は、先に特許第18420
47号(a発明とする)において、本発明のモデルとなる
ブロックグラフト共重合体とその製造方法について
提案した。また、特許第1842048号(b発明とす

(4)

特開平10-245427

5

る)では、このブロックグラフト共重合体のイオン伝導度を高めるために、そのアルキレンオキサイドユニットに対して0.05~80モル%のLi、Na、K、Cs、Ag、CuおよびMgから選ばれた少なくとも1種の元素を含む無機塩を混合させたブロックグラフト共重合体組成物を高分子固体電解質として提案した。

【0008】特公平5-74195号公報(c発明とする)では、同様のブロックグラフト共重合体のLiイオン塩との複合物を電解質として内蔵したLi電池を、また特開平3-188151号公報(d発明とする)では、これと同じブロックグラフト共重合体の無機イオン塩複合物にポリアルキレンオキサイドを添加してなるブロックグラフト共重合体組成物を提案した。

【0009】上記(b)、(c)および(d)の発明では、得られたブロックグラフト共重合体に、これを溶解する有機溶剤を無機塩等と共に加えて溶解し、成形後、有機溶剤を乾燥除去したものを高分子固体電解質として用いてきたが、いずれの高分子固体電解質もイオン伝導性がやや低かったため、実用化には至らなかった。

【0010】そこで、本出願人は、イオン伝導性の向上を目的として、特開平7-109321号公報において、上記と同じブロックグラフト共重合体に環状炭酸エステル溶媒と無機塩を主体とした非水系電解質を含有させた複合固体電解質を提案した。これによりイオン伝導性は大きく改善され、同時に膜強度も飛躍的に高まったが、例えば、この複合固体電解質を低温(室温~20℃)特性を重視する民生用小型電池に適用しようとし*

*た場合、粘性が高く、融点も高い環状炭酸エステルでは十分な低温特性が出にくいことが明らかとなった。そこで、電池の低温特性を向上させる一時的な手法として知られている低沸点直鎖状エステルや炭酸エステルを第2成分として多量に添加する必要性が生じたが、これらの溶媒は上記ブロックグラフト共重合体の良溶媒であり、多量に添加した場合には高分子固体電解質そのものを溶解してしまうという問題が生じた。

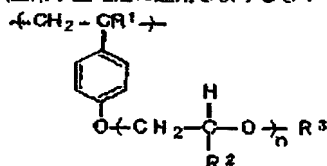
【0011】また、今後実用化が期待されている電気自動車、電力平均化用等の高温(60~80℃)で作動する大型電池に適用しようとした場合には、添加する電解液は熱安定性が高く、蒸気圧の殆どないポリアルキレンオキサイドを主成分とすることが最善であるが、しかしこれもまた多量に使用した場合には、高分子固体電解質を膨潤、溶解させてしまう欠点があった。

【0012】従って、本発明の目的は、高分子系の固体電解質に関して、いかなる種類の電解質に対しても膨潤、溶解せず、しかも電解質の種類を変えて用途別の電池が簡単に構成でき、電解質の保液性や機械的強度に優れ、さらに高いイオン伝導性、成形性等を兼ね備えた自己架橋型高分子固体電解質の製造方法および自己架橋型高分子固体電解質を提供しようとするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明の請求項1に記載した発明は、一般式I、

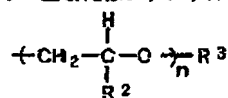
【化7】



..... I ブロック鎖A

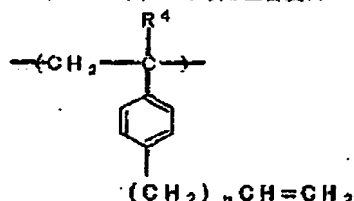
(ここに、R¹は水素原子、メチル基またはエチル基、R²は水素原子またはメチル基、R³はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシアノアルキル ※

※基、nは1~100の整数であり、式中の一般式II、【化8】



..... II グラフト鎖

で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上440 49★10以上の重合体のブロック鎖Aと、一般式III、0以下である)で表される繰り返し単位から成る重合体★ 【化9】



..... III ブロック鎖B

(5)

特開平10-245427

8

(ここに、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基、 n は2または3の整数)で表される繰り返し単位からなる重合度200以上の重合体のブロック鎖Bとから構成され、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:20~20:1である重合度210以上のブロックグラフト共重合体である。

【0014】このブロックグラフト共重合体は、自己架橋性を有しているので、高エネルギー線を照射して系全体を架橋すれば、幹分子が疑似架橋構造を形成して膜の機械的強度を高め、グラフト成分が連続相を形成して金属イオンの通路を確保し、かつ相溶化剤として電解液を安定に保持することができる。

【0015】そして、本発明の請求項2に記載した発明は、前記ブロックグラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を添加することを特徴とする自己架橋型高分子固体電解質の製造方法である。

【0016】このように、前記ブロックグラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋したことにより、非水系電解液に対して膨潤、溶解せず、本発明の自己架橋型高分子固体電解質の高分子マトリックスとして使用することができる。非水系電解液の保液性、機械的強度、高イオン導電性、成形性等に優れた自己架橋型高分子固体電解質を得ることができる。

【0017】そして、前記架橋反応は、前記高エネルギー線を電子線とすれば架橋を完結させることができる(請求項3)。

【0018】さらに前記非水系電解液をポリアルキレン*

*オキサイドおよびリチウム系無機塩から成るものとし、

(請求項4)、或は高沸点環状炭酸エステル類、低沸点直鎖状エステル類または炭酸エステル類のいずれか、およびリチウム系無機塩から成るもの(請求項5)とすることができる。

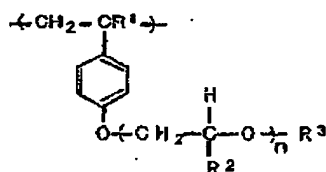
【0019】このような製造方法により、簡単に確実に高温或は低温においても機械的強度の劣化がなく、電解液の漏出がなく、イオン伝導性の高い自己架橋型高分子固体電解質を製造することができる。

10 【0020】また、本発明の製造方法により、自己架橋型高分子固体電解質を製造すれば、高温においても、低温下でも電解液の漏出がなく、機械的強度の劣化がなく、イオン伝導性の高い自己架橋型高分子固体電解質が得られる(請求項6)。

【0021】以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者等は、ブロックグラフト共重合体の特性を生かして、より機械的強度に優れ、保液性が良く、かつ高温或は低温において電池特性に劣化のない高分子固体電解質を得るには、ブロックグラフト共重合体を架橋して三次元網状構造にすれば有効であることに着目し、本発明を完成させたものである。

【0022】本発明の自己架橋型高分子固体電解質の構成要素である架橋高分子の元になるブロックグラフト共重合体は、前述の特許第1842047号に開示されているものと基本的には共通する部分もあるが、ここに改めてその構造を示すと、一般式I、

【化10】

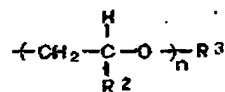


..... I ブロック鎖A

(ここに、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 はアルキル基、アリール基、シリル基またはシアノアルキル *

※基、 n は1~100の整数であり、式中の一般式II、

【化11】



..... II グラフト鎖

で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上4400以下である)で表される繰り返し単位からなる重合度

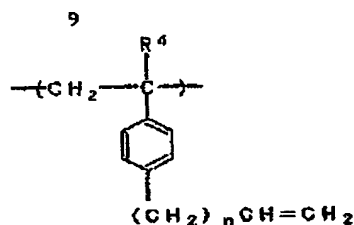
10以上の重合体のブロック鎖Aと、一般式III、

【化12】

(5)

特開平10-245427

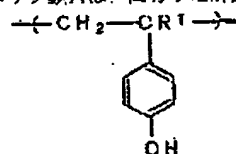
10



(ここに、R⁴ は水素原子、メチル基またはエチル基、nは2または3の整数)で表される繰り返し単位から成る重合度200以上の重合体のブロック鎖Bとから構成され、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:20~20:1である重合度210以上のブロック-グラフト共重合体である。

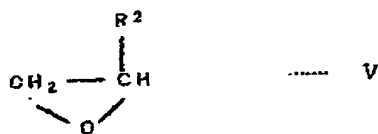
【0023】このブロック-グラフト共重合体は、夫々一般式IおよびIIで表される同種または異種の繰り返し単位からなる重合体のブロック鎖AとBが、例えば、AB、BAB、BAB'、BAB'ABというような任意に配列されて成るものである。重合体のブロック鎖Aの重合度は10以上、同じくBの重合度は200以上、またこの両ブロック鎖A、Bの成分比は1:20~20:1であり、共重合して得られるブロック-グラフト共重合体の重合度は210以上である。

【0024】重合体のブロック鎖Aは、高分子電解質と*



(式中R¹は前記に同じ)で表される繰り返し単位からなる重合体のブロック鎖Cと、前記一般式Iで表される繰り返し単位からなる重合体のブロック鎖Bから構成されている幹分子鎖となるブロック共重合体Tを合成し、次に、このブロック共重合体Tが持つ側鎖のヒドロキシル基に、一般式RMe(ここに、Rは1-ブチルエーテル、ジフェニルエチレン、ベンジル、ナフタレンまたはクミル基、Meはナトリウム、カリウム、またはセシウム原子である)で表される有機アルカリ金属を反応させてカルバニオン化し、これに下記一般式V、

【化14】



(ここに、R²は前記に同じ)で表されるアルキレンオキサイドを加えてグラフト鎖を成長させればよい。

【0026】この際、出発原料として用いられるブロック鎖BおよびCからなる幹高分子としてのブロック-グラフト共重合体Tは、先ず、4-ヒドロキシスチレン等

*としての機能を果たす部分であり、重合度が10未満ではこのポリマーの特徴であるイオン導電性ドメインが連続相となるマイクロ相分離構造を示さず、また、ブロック鎖Bは、機械的強度を保持する部分のため、重合度が200未満ではポリマー分子間のブロック鎖B同士の鎖の絡み合いが不十分で、ポリマー膜の機械的強度が低下してしまう。同様の理由でブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が、1:20未満ではグラフト成分が少なすぎて高分子電解質としての機能を果たすことが難しくなり、また20:1を超えると、グラフト成分の影響が大き過ぎて、ブロック鎖としての幹分子成分が少なくなり、機械的強度が保持しにくくなる。

【0025】このブロック-グラフト共重合体を得るには、例えば、下記一般式IV、

【化13】

..... IV ブロック鎖C

で例示される前記一般式IVで示される残基を含有するモノマー化合物について、そのフェノール性水酸基をトリアルキル基やトリアルキルシリル基で保護しておき、これとトリアルキルシリルスチレン、あるいはα-アルキルトリアルキルシリルスチレン等のモノマー化合物をリビングアニオン重合法により重合し、次に酸等で加水分解することによって得ることができる。

【0027】この重合に用いられる開始剤には、n-ブチリチウム、sec-ブチリチウム、tert-ブチリチウム等の有機金属化合物が例示されるが、これらの内では特に、sec-ブチリチウムが好ましい。この使用量は、仕込み化合物量と共に得られる重合体の分子量を決定するので、所望の分子量に応じて決めればよい。また、開始剤濃度は、得られたブロック共重合体Tを構成するブロック鎖Cの重合度が10以上あるので、通常は反応溶媒中で10⁻²~10⁻⁴モル/リットルになるように調整する。

【0028】重合は一般に有機溶媒中で行われるが、これに使用される有機溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のアニオン重合用の溶媒が好ましい。重合に供するモノマー化合物の濃度は、1~10重量%が適切であり、重合反応は、圧力10⁻¹Torr以下の高

特開平10-245427

(7)

12

11

真空下、または縮製して水分等の有害物質を除去したアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中で、減圧下に行うのが好ましい。

【0029】保護基の脱離は、アセトン、メチルエチルケトン等の溶媒中で加熱下に塩酸または臭化水素酸等の酸を滴下することによって容易に行うことができる。

【0030】このようにして得られたブロック共重合体Tのヒドロキシル基のカルバニオン化は、これをテトラヒドロフラン等の溶媒に、濃度が1~30重量%、好ましくは1~10重量%になるように溶解し、これに有機アルカリ金属を加え、0~40℃で30分~6時間攪拌することにより行われる。

【0031】この反応に用いられる有機アルカリ金属としては、例えば、t-ブトキシカリウム、ナフタレンカリウム、ジフェニルエチレンカリウム、ベンジルカリウム、クミルカリウム、ナフタレンナトリウム、クミルセシウム等が挙げられるが、これらの内では特に、t-ブトキシカリウムが好ましい。

【0032】カルバニオン化したブロック共重合体Tは、次に前記一般式Vで示されるアルキレンオキサイド、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を蒸気状あるいは液状に加え、40~80℃で5~48時間攪拌すると、ブロックグラフト共重合体を得ることができる。アルキレンオキサイドをグラフト化し*

(アルキレンオキサイドのモル数/有機アルカリ金属のモル数) × アルキレンオキサイドの分子量・・・①

【0036】例えば、グラフト鎖の長さが数平均分子量で2000のブロックグラフト共重合体を製造するには、ブロック鎖Cを 7×10^{-3} モル含むブロックグラフト共重合体に、有機アルカリ金属を 5×10^{-3} モル加えてカルバニオン化した後、アルキレンオキサイド22gを加えればよい。また、グラフト鎖の長さが数平均分子量で45のブロックグラフト共重合体を製造するには、上記各成分を全て等モルにすればよい。さらに数平均分子量が45~4400のものでは、その中間を任意に選択することにより達成される。

【0037】次に、前記ブロックグラフト共重合体を架橋して架橋型高分子とし、これに非水系電解液を添加して自己架橋型高分子固体電解質を製造する方法について述べる。

【0038】前記ブロックグラフト共重合体の架橋は、高エネルギー線を照射して架橋反応を完結させる。架橋反応の励起手段としては、電子線(放射線)、紫外線(光)および熱線があり、エネルギーレベルとして $10^1 \sim 10^4$ eV、数eVおよび 10^{-1} のオーダー領域にある。架橋方法は、これらの手段から選択すればよいが、本発明では、エネルギーレベルが高く、制御し易く、ラジカル発生剤を必要としない電子線による架橋が適しており、電子線照射装置としてCB250/30/180L(岩崎電気社製商品名)を使用した場合、

* た重合溶液は、これを水中に注ぐとブロックグラフト共重合体が沈殿し、それをろ過、乾燥して単離する。

【0033】このブロックグラフト共重合体のキャラクタリゼーションは、膜浸透圧計で数平均分子量を測定し、赤外吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ で構造や組成を決定し、その結果からグラフト鎖の重合度を決定することができる。また、GPC溶出曲線で、目的物が単離できているか否かの判断と分子量分布を推定することができる。

【0034】この幹分子となるブロック共重合体Tの重合およびこのグラフト鎖成長のための反応は、通常有機溶媒中で行われるが、これに使用できる有機溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、ベンゼン等が挙げられる。また重合停止剤としては、例えば、ヨウ化メチル、塩化メチル等を挙げることができる。

【0035】グラフト鎖の長さの制御は、ブロックグラフト共重合体に含まれるブロック鎖Cのモル数と、カルバニオン化するときの有機アルカリ金属の量と、アルキレンオキサイドの量とで決定される。すなわち、有機アルカリ金属の量は、ブロック鎖Cのモル数を超えてはならず、また、グラフト鎖の長さは、下記数式①で表される。

加速電圧200kV、線量10~50Mradの照射条件が効果的であった。

【0039】熱線による架橋は、広範囲の架橋を再現性良く行うためには不向きであり、紫外線は簡便な方法であるが、フィルムの形態によっては、うまく架橋できない場合があった。また、熱線と紫外線の併用による架橋方法では、架橋剤を励起するためのラジカル発生剤が必要であるが、これを使用することで反応系がより複雑になるのと同時に、場合によっては、リチウムイオンの輸送に影響を及ぼすことになる。

【0040】以下、用途別の特性を重視した非水系電解液の構成と自己架橋型高分子固体電解質の製造方法について述べる。

40 【高温作動型(60~80℃)大型電池用電解液の構成】電気自動車あるいは電力平坦化用等の高温(60~80℃)で作動する大型電池に最適な電解液は、熱安定性が高く、しかも高温時においても蒸気圧の発生しないポリアルキレンオキサイドを主体とすることが好ましく、本発明の架橋ブロックグラフト共重合体に適合することがわかった。

40 【0041】前記架橋ブロックグラフト共重合体に添加されるポリアルキレンオキサイドにはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコ

特開平10-245427

(8)

14

13

ルモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジプロピルエーテルおよびこれら化合物のエチレングリコール構造をプロピレングリコール構造に置き換えた化合物が挙げられ、その1種または2種以上の組み合わせで使用される。

【0042】ポリアルキレンオキサイドに添加されるリチウム系無機塩の種類は、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ から選択される少なくとも一種の化合物が良い。ポリアルキレンオキサイドに対する塩濃度は、0.5～3モル/リットルが好ましく、0.5モル/リットル以下では電解中のイオンキャリア数が少なくなり、電極利用率が低下する。また、ブロックグラフト共重合体に対する添加割合は、20重量%以上がよく、好ましくは100～300重量%である。

【0043】【低温特性（室温～20℃）を重視した民生用小型電池に最適な非水系電解液の構成】カメラやビデオ等で使用される民生用小型電池に最適な高分子固体電解質には、特に低温（室温～20℃）時においてもイオン伝導性が低下しないことが求められる。そこで本発明では、粘性の高い環状炭酸エステル類の他に、低粘度で誘電率の高い直鎖状炭酸エステル類や直鎖状エステル類等を加え、非水系電解液全体の粘度を低下させた。

【0044】上記架橋ブロックグラフト共重合体に添加される非水系電解液の構成は、高沸点環状炭酸エステル類、低沸点直鎖状炭酸エステル類または炭酸エステル類のいずれか、およびリチウム系無機塩から成る。具体的には、高沸点環状炭酸エステル類としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよび2-メチルγ-ブチロラクトンから選択される少なくとも一種であり、低沸点直鎖状炭酸エステル類または炭酸エステル類としては、1,2-ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、2-メチルジオキソラン、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフランから選ばれる少なくとも一種であって、両者は混合して使用され、その混合比率（容重比）は、20：80～80：20が好適である。

【0045】リチウム系無機塩の種類は、前記高温型電解液のものと同じであり、前記有機溶媒に対する塩濃度は、0.5～3モル/リットルが好ましく、0.5モル/リットル以下では電解中のイオンキャリア数が少なくなり、電極利用率が低下する。また、架橋ブロックグラフト共重合体に対する添加割合は20重量%以上がよ

く、好ましくは100～300重量%である。

【0046】前記架橋ブロックグラフト共重合体への非水系電解液の配合方法には特に制限はなく、例えば、架橋ブロックグラフト共重合体に非水系電解液を添加して常温または加熱下に機械的に混練する方法、架橋ブロックグラフト共重合体と非水系電解液との共通溶媒に溶解した後成膜し、得られた膜を非水系電解液に浸漬する方法等から選択すればよい。特に後者の方法は、架橋ブロックグラフト共重合体の保持できるポリアルキレンオキサイドや非水系電解液の飽和量がグラフト鎖の組成比により一般的に決まるため、膜状の固体電解質を調整するのに簡便で再現性の高い方法である。

【0047】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、実施例中のブロック共重合体は各成分を「-b-」でつないで、例えばポリブテンニルスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリブテンニルスチレンの3成分3元ブロック共重合体を、「ポリ（ブテンニルスチレン-b-ヒドロキシスチレン-b-ブテンニルスチレン）」と表記し、グラフト共重合体は、各成分を「-g-」でつないで、例えばポリブテンニルスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリブテンニルスチレンの3成分3元ブロック共重合体とポリエチレンオキサイドとのブロックグラフト共重合体を、「ポリ〔ブテンニルスチレン-b-（ヒドロキシスチレン-g-エチレンオキサイド）-b-ブテンニルスチレン〕」と表記する。

【0048】

【実施例】

（実施例1-1）【ポリ（ブテンニルスチレン-b-ヒドロキシスチレン-b-ブテンニルスチレン）・・・高分子鎖となるブロック共重合体Tの合成】

10⁻¹Torrの高真空中でテトラヒドロフラン250ml中に開始剤としてsec-ブチリチウムの1.50×10⁻²モルを仕込んだ。この混合溶液を-78℃に保ち、テトラヒドロフラン100mlで希釈した11.82gのブテンニルスチレンを添加して、15分間攪拌しながら重合させた。この反応溶液は淡黄色を呈した。次に、テトラヒドロフラン100mlで希釈したtert-ブトキシスチレンを6.79g加えて15分間、攪拌下で重合させた。この溶液は濃黄色を呈した。これにテトラヒドロフラン100mlで希釈したブテンニルスチレンを11.82g加え、さらに15分間、攪拌下で重合させた。このとき溶液は、再度淡黄色を呈した。重合終了後、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合物を沈降させた後、分離し、乾燥して30.43g（重合収率100%）の重合体を得た。

【0049】この重合体のGPC流出曲線は、単峰性であり、分子量分布（Mw/Mn）も1.02と極めて高い単分散性を示した。膜浸透圧法により測定した数平均

15

分子量は 20.2×10^4 g/モルであり、また赤外吸収スペクトル、および $^1\text{H-NMR}$ の分析結果は、以下の通りであった。

赤外吸収スペクトル（極大吸収波数：/cm. KB）：3075, 3050, 3010, 2977, 2923, 2850, 1899, 1639, 1606, 1506, 1448, 1419, 1338, 1365, 1236, 1162, 1099, 1020, 995, 910, 819, 626, 567

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) :

1. 1~1.9 ppm: (ブロード, $-\text{CH}_2-$ CH-, 3H)
1. 0~1.2 ppm: (s, t-butyl, 9H)
1. 9~2.2 ppm: (s, $-\text{CH}_2-$, 2H)
2. 2~2.5 ppm: (s, $-\text{CH}_2-$, 2H)
4. 6~4.9 ppm: (d, $=\text{CH}_2$, 2H)
5. 4~5.7 ppm: (s, $-\text{CH}=\text{}$, 1H)
6. 0~6.8 ppm: (ブロード, phenyl, 4H)

【0050】これらの結果から、得られた重合体がポリ(ブテニルスチレン-b-tert-ブトキシスチレン-b-ブテニルスチレン)であることが確認された。また、各モノマーの重合度は、両末端のブテニルスチレンが、夫々500, tert-ブトキシスチレンが250, 総計1250であった。

【0051】次に、得られたトリブロック共重合体をアセトンに溶解し、塩酸を用いて逐滴下6時間の加水分解を行うことにより、ブテニルスチレン50部/ヒドロキシスチレン25部/ブテニルスチレン50部からなるポリ(ブテニルスチレン-b-ヒドロキシスチレン-b-ブテニルスチレン)を合成した。このトリブロック共重合体の赤外吸収スペクトルおよび $^1\text{H-NMR}$ の分析結果は、以下の通りであった。

赤外吸収スペクトル（極大吸収波数：/cm. KB）：3430, 3075, 3048, 3010, 2977, 2923, 2850, 1899, 1639, 1612, 1511, 1448, 1419, 1363, 1334, 1230, 1170, 1116, 1114, 1101, 1020, 995, 910, 823, 628, 561

$^1\text{H-NMR}$ (1,4-Dioxane- d_8) :

1. 0~1.8 ppm: (ブロード, $-\text{CH}_2-$ CH-, 3H)
1. 9~2.2 ppm: (s, $-\text{CH}_2-$, 2H)
2. 2~2.5 ppm: (s, $-\text{CH}_2-$, 2H)
4. 6~4.8 ppm: (d, $=\text{CH}_2$, 2H)
5. 3~5.7 ppm: (s, $-\text{CH}=\text{}$, 1H)
6. 0~7.7 ppm: (ブロード, phenyl, 4H)

【0052】なお、このポリ(ブテニルスチレン-b-

(9)

特開平10-245427

16

ヒドロキシスチレン-b-ブテニルスチレン)におけるブテニルスチレン/ヒドロキシスチレン/ブテニルスチレンの組成比と分子量は、各モノマーの仕込み量と開始剤の濃度とから任意に選択することができる。

【0053】(実施例1-2) [エチレンオキサイドによるポリ(ブテニルスチレン-b-ヒドロキシスチレン-b-ブテニルスチレン)からのブロックグラフト共重合体の合成]

前記実施例1-1で得られたポリ(ブテニルスチレン-b-ヒドロキシスチレン-b-ブテニルスチレン)の20 0.5gを、 10^{-3} Torrの高真空下で883mlのテトラヒドロフランに溶解した。この溶液に25℃で55.7ミリモルのtert-ブトキシカリウムを加えた。この溶液を1時間攪拌後、エチレンオキサイド39.8gを添加した。これを70℃に保ち、20時間攪拌を続けた。その後、ヨウ化メチルを加えて重合を停止させてから、反応液を水中に注ぎ、得られた重合体を沈殿させて分離し乾燥した。得られた重合体(サンプル番号T-1)は、59.1g(収率98%)であった。

【0054】この重合体T-1のGPC流出曲線は、単峰性で対称性が良く、分子量分布(Mw/Mn)も1.04と極めて狭い単分散性を示したことにより、これが単一の重合体であることを確認した。さらに、図1に示したように、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定の結果、幹分子であるヒドロキシスチレンへのグラフト化率は、ほぼ100%であり、ポリエチレンオキサイドの組成は66%、グラフト鎖の重合度が34(数平均分子量は、1500g/モル)であることを確認した。

【0055】(実施例1-3) [ブロックグラフト共重合体の電子線架橋]

上記ブロックグラフト共重合体(サンプル番号T-1)の3.0gをテトラヒドロフラン(THF)に溶解した後、テフロン板状に流延した。この試料をアルゴン気流下、室温で24時間静置して過剰の溶媒を除去した後、さらに90℃で24時間減圧乾燥して膜厚約30μmのフィルムを得た。このフィルムに加速電圧200kV、線量10Mradの電子線を照射して架橋した後、架橋度を評価するために再度テトラヒドロフランに浸漬した。その結果、フィルムの厚さは40μmと約30%程度厚くはなったが、形状は浸漬前と殆ど変化がなかつた。

【0056】(実施例2) [異なる組成を有するブロックグラフト共重合体の合成]

添加するエチレンオキサイドの量を変えた以外は、実施例1-2と同様の条件と方法でブロックグラフト共重合体を合成し、その組成を表1に示した。得られたブロックグラフト共重合体は、いずれも単一で、分子量分布の狭い重合体であった。

【0057】

【表1】

(10)

特開平10-245427

17

18

サンプル NO.	エチレン オキシドの 添加量 (g)	グラフト率			ブロックグラフト共重合体の 数平均分子量 ($M_n \times 10^4$)	
		組成 (%)	数平均分子量 (M_n)	重合度 (n)	グラフト部分	全体
T-2	17.3	46.4	650	14.8	16.3	35.1
T-3	26.8	57.3	1,010	23	25.3	44.1

【0058】(実施例3~13) [エネルギーの異なる電子線を照射した時の架橋度評価] *一の異なる電子線を照射した時の架橋度を評価した。架橋条件と架橋度を評価した結果を表2に示した。

実施例1~2および実施例2で合成したブロックグラフト共重合体(サンプル番号T-1~T-3)を使用し、実施例1~3と同様の方法でフィルム化し、エネルギー

【0059】

【表2】

	ブロックグラフト 共重合体の サンプル No.	電子線照射		THFに対する 溶解性
		ビーム電流 (mA)	線量 (Mrad)	
実施例3	T-1	10	2	かなり溶解
実施例4	T-1	10	5	溶解
実施例5	T-1	25	25	不溶
実施例6	T-1	25	50	不溶
実施例7	T-2	10	5	溶解
実施例8	T-2	10	10	不溶
実施例9	T-2	12.5	25	不溶
実施例10	T-3	10	5	溶解
実施例11	T-3	10	10	不溶
実施例12	T-3	12.5	25	不溶
実施例13	T-3	25	100	フィルムの劣化

加速電圧はすべて200KVとした。

【0060】これらの結果から、ブロックグラフト共重合体の架橋には、10Mrad. 以上の電子線照射が必要であり、THFに不溶化することが明らかとなった。10Mrad. 以下では、架橋反応が円滑に進行せず、また、100Mrad. 以上の照射では、フィルムの劣化が激しく、膜強度も弱かった。従って、本発明における、電子線照射量の適正値は、10~50Mrad. である。

【0061】(実施例14) [ポリアルキレンオキシドとリチウム系無機塩からなる非水系電解液を添加した高温電池用自己架橋型高分子固体電解質の製造] 実施例1~2で得られたブロックグラフト共重合体(サンプル番号T-1) 5.0gを1.4-ジオキサン100mlに溶解した後、テフロン板状に塗延した。この試料をアルゴン気流下、室温で24時間静置して過剰の溶媒を除去した後、90℃で24時間減圧乾燥して膜

厚さ100μmのフィルムを得た。このフィルムに加速電圧200KVで線量25Mrad. の電子線照射を行い架橋した後、ポリエチレングリコールジメチルエーテル($M_n=350$)にLiClO₄を溶解し、1.0セル/リットルの濃度に調整した電解液に20時間浸漬した。その結果、フィルムの厚さは、140μmと多少厚くなったが、形状は浸漬前と殆ど変化がなかった。

【0062】このようにして得られた高分子固体電解質薄膜は、ブロックグラフト共重合体の自重に対して150重量%のポリエチレングリコールジメチルエーテルを含有しているにも拘らず、強靱で動的粘弾性試験機RSA-11 (Rheometric Inc. 社製商品名) による弾性率は、 1.3×10^8 dyne/cm² 以上を示した。また、本高分子固体電解質薄膜を50kg/cm² の荷重で圧縮しても、内部に添加されたポリエチレングリコールジメチルエーテルは浸出しなかつ

(11)

特開平10-245427

19

20

た。

【0063】示差熱天秤を用いた熱分析では、この薄膜の重量減少は150℃まで皆無であり、非常に高い熱安定性を示すと共に、高温においても揮発成分が発生しないため、極めて安全性の高い高分子固体電解質といえる。また、この膜を直径10mmの円板状に切り出し、両面にリチウム極板を挟んで電池を形成し、周波数5Hz～5MHzの交流インピーダンス測定装置：マルチブリクエンシーLCRXメーター：モデル4192A（横河ヒューレットパッカード社製商品名）を用い、複素インピーダンス法によりイオン伝導度を算出した。そ

の結果、80℃で $0.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の値を得た。

【0064】（実施例15～22）〔種類の異なるポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩を添加した自己架橋型高分子固体電解質の製造〕

非水系電解液として表3に示したポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩とに変えた他は、実施例14と同様にして高分子固体電解質を作製し、同様の試験をして評価結果を表3に示した。

【0065】

【表3】

10

特開平10-245427

(12)

21

22

	ブロック- グラフト 共重合体の 種類	電子線の 照射量 (Mrad)	ポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩の組成と添加率						イオン伝導度 (****)
			ポリアルキレンオキシサイド (重量比)	リチウム系無機塩		添加率 (重量%)	濃度 (%)		
				種類	濃度 (%)				
実施例15	T-1	10	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350 (70) ジエチレングリコールジメチルエーテル (30)	LiPF ₆	0.5	180	1.8	1.9	
実施例16	T-1	25	ポリエチレングリコール、Mn200	LiPF ₆	1.0	180	1.9	1.8	
実施例17	T-1	50	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn300	LiPF ₆	1.2	100	4.7	0.1	
実施例18	T-2	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350 (50) ジエチレングリコールジエチルエーテル (50)	LiClO ₄	1.0	120	2.8	1.1	
実施例19	T-2	50	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (30) ジエチレングリコールジメチルエーテル (70)	LiCF ₃ SO ₃	1.2	170	2.5	4.2	
実施例20	T-3	10	ジエチレングリコール ジエチレングリコールジメチルエーテル (20)	LiAsF ₆	3.0	80	3.7	0.3	
実施例21	T-3	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350 (30) ジエチレングリコールジエチルエーテル (70)	LiClO ₄	1.0	180	1.9	3.9	
実施例22	T-3	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn300	LiPF ₆	1.0	170	2.1	1.8	

※: (モル/リットル)、****: (10⁻⁶dyne/cm²)、*****: (80°C、10⁻⁴S/cm)

*: (セル/リットル)、**:(10⁻³dyne/cm²)、***:(80℃、10⁻³S/cm)

【0066】この表3から、本発明の自己架橋型高分子固体電解質は、多量の電解質を含有しているにも拘らず、膜強度が高く、また高温においても安定で、高いイオン伝導度を維持できることがわかった。

【0067】(実施例23～30) [異なる有機溶媒とリチウム系無機塩とからなる非水系電解液を添加した、民生用小型電池に最適な自己架橋型高分子固体電解質の製造]

ブロックグラフト共重合体(サンプル番号T-1～T-3)から調整したフィルムに電子線(放射線)を照射して架橋した後、異なる有機溶媒とリチウム系無機塩とからなる非水系電解液を添加することにより、低温特性に優れた架橋型高分子固体電解質を製造し、同様な評価テストを行ったところ、表4に示した結果が得られた。

【0068】
[表4]

(13)

特開平10-245427

23

24

非水系電解液の種類と添加率										
ブロック- グラフト 共重合体の 種類	電子線の 照射量 (Mrad)	有機物 系 (容量比)			リチウム系無機塩			弾性率 (**)	イオン伝導度 (***)	
		種類	濃度 (%)	種類	濃度 (%)	濃加率 (容量比)				
実施例 23	T-1	10	エチレンカーボネート (50) テトラヒドロフラン (50)		LiClO ₄	1.0	160	4.5	2.4	1.1
実施例 24	T-1	25	エチレンカーボネート (70) ジエチルカーボネート (30)		LiPF ₆	1.2	160	4.5	1.0	0.6
実施例 25	T-2	10	γ-ブチロラクトン (20) 1,2-ジメトキシエタン (80)		LiAsF ₆	1.5	230	1.9	3.3	1.0
実施例 26	T-2	10	プロピレンカーボネート (60) ジメチルソラン (40)		LiPF ₆	2.0	120	6.9	1.0	0.1
実施例 27	T-2	25	2-メチル-γ-ブチロラクトン (80) 2-メチルテトラヒドロフラン (40)		LiCF ₃ SO ₃	0.5	150	3.1	2.8	1.4
実施例 28	T-3	10	エチレンカーボネート (60) 1,2-ジメトキシエタン (40)		LiClO ₄	1.0	180	2.6	1.9	0.6
実施例 29	T-3	25	エチレンカーボネート (80) アセトニトリル (20)		LiN(CF ₃ SO ₃) ₂	1.0	140	8.9	1.1	0.1
実施例 30	T-3	25	プロピレンカーボネート (70) ジエチルカーボネート (30)		LiPF ₆	1.0	170	7.6	1.5	0.4

注: (**) 10^{-9} dyne/cm², (***) 10^{-3} S/cm

*: (モル/リットル)、**: (10⁹ dyne/cm²)、***: (10³ S/cm)

【0069】この結果より、本発明による架橋型高分子固体電解質は、低温においても優れたイオン伝導性を発現し、また、機械強度の高い固体電解質であることがわかった。

【0070】(比較例1) 米国特許第5,296,318号に記載の高分子固体電解質の形成方法に従い、膜厚100μmのフィルム状固体電解質を作製した。ポリマーはKynar FLEX 2801 (Atochem社製商品名) 1.5gと1モル/リットルのLiPF₆を溶解したプロピレンカーボネート1.5gを9gのテトラヒドロフランに溶解、混合した後、テフロン製シャーレ

40 上にキャストし、室温下で10時間放置することにより膜厚100μmのフィルムを得た。このフィルムをガラス板上に半日程放置したところ、フィルムの内から電解液のプロピレンカーボネートが流出した。

【0071】(比較例2) 特公平5-74195号公報記載のポリマー、すなわち、本発明の実施例1で利用した架橋前のブロック-グラフト共重合体から膜厚100μmのフィルム状固体電解質を作製した。このフィルムを実施例20に示すポリアルキレンオキサイドとし、系無機塩とからなる電解液に浸漬したところ、約2分間で溶解した。また、同じフィルムを実施例25に示す組成

(14)

特開平10-245427

25

の非水系電解液に浸漬したところ、約30秒間で溶解してしまっ

【0072】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0073】例えば、上記説明では、本発明の自己架橋型高分子固体電解質を二次電池素子として説明したが、本発明は、一次電池素子、コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイまたはセンサー等の各種固体電気化学素子に用いても有効であることは言うまでもない。

【0074】

【発明の効果】本発明の自己架橋型高分子固体電解質は、その構成要素であるブロックグラフト共重合体が、1)明確なミクロ相分離構造を示す、2)機械的強度の高い幹分子が疑似架橋構造を形成し、構造保持の役目を果たすと共に材料強度を高める。さらに電子線架橋を行うことにより、相構造の固定化が可能であるため、いかなる種類の電解液をも添加することができる。3)グラフト成分が比較的低分子でも連続相を形成し、金属イオンの通路を確保する。4)グラフト成分が相溶化剤*

26

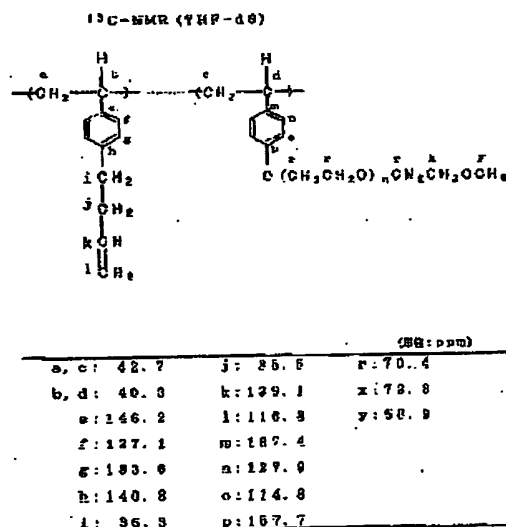
*としての機能を有するため、あらゆる種類の大量の電解液をフィルム内に安定に保持できる。5)分子内に架橋サイトを有しているため、架橋剤やラジカル重合開始剤等を添加しなくとも架橋できる、という諸特性を持っている。

【0075】従って、本発明の自己架橋型ブロックグラフト共重合体にポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩から成る非水系電解液を添加した自己架橋型高分子固体電解質を電力平坦用や電気自動車等の高温で作動するリチウムイオン二次電池に応用すると、電池の小型化、薄膜化に非常に有効であると共に、極めて安全性の高い電池を作製することができる。また、低沸点有機溶剤とリチウム系無機塩とから成る非水系電解液を本発明の自己架橋型ブロックグラフト共重合体に添加したフィルム状自己架橋型高分子固体電解質は、低温特性に優れ、漏液がなく、機械的強度に優れているため、民生用小型電池に適合している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1-2で得られたブロックグラフト共重合体の¹³C-NMRスペクトルを示す図面である。

【図1】



(15)

特開平10-245427

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[°]

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

(72)発明者 五十野 善信

(72)発明者 高野 敬志

長岡市学校町2-14-21-410

長岡市左近町133-5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.